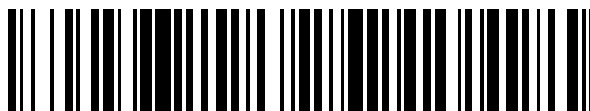


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 775 273**

51 Int. Cl.:

C03C 17/34 (2006.01)

C03C 17/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2015 PCT/GB2015/051919**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2016 WO16001661**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2015 E 15736020 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019 EP 3164367**

54 Título: **Planarización de un recubrimiento**

30 Prioridad:

02.07.2014 GB 201411822

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

24.07.2020

73 Titular/es:

**PILKINGTON GROUP LIMITED (100.0%)
European Technical Centre, Hall Lane
Lathom, Nr. Ormskirk, Lancashire L40 5UF, GB**

72 Inventor/es:

**HURST, SIMON JAMES y
VARMA, KARIKATH SUKUMAR**

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 775 273 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Planarización de un recubrimiento

5 Esta invención se refiere a un método para planarizar una superficie de un recubrimiento sobre un panel de vidrio, el producto obtenido mediante dicho método y el uso de silazanos para planarizar una superficie de un recubrimiento sobre un panel de vidrio.

10 En el contexto de la presente invención, el término "planarizar" significa "alisar o aplanar".

10 Se han realizado intentos previos para planarizar recubrimientos rugosos sobre vidrio, por ejemplo, mediante el recubrimiento con sílice y/o el pulido. Aunque el recubrimiento con sílice proporciona un grado de planarización, sería beneficioso proporcionar una superficie aún más lisa. El pulido proporciona una superficie más plana pero consume mucho tiempo.

15 Por ejemplo, el documento JP H05119307 describe un método para proporcionar una superficie lisa para un dispositivo de pantalla de cristal líquido mediante el recubrimiento de un electrodo de una celda de pantalla de cristal líquido con un silazano con posterior curado.

20 El documento JP H08165146 describe una solución de recubrimiento de imprimación a base de silicona obtenida mediante la adición de un agente blanqueador fluorescente, un absorbente de ultravioleta y un agente absorbente de infrarrojos y su aplicación a la superficie de un sustrato de vidrio transparente. Después la solución de recubrimiento se calienta y se cura y una solución de una mezcla a base de polisilazano se aplica al recubrimiento para formar una película protectora.

25 El documento EP 0781815 A1 describe una composición que incluye un polímero a base de silazano para formar un material cerámico útil para formar con facilidad una película cerámica a temperatura baja sobre superficies de productos sólidos.

30 Sería conveniente proporcionar una estrategia mejorada para planarizar la superficie de un panel de vidrio recubierto.

30 De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para planarizar una superficie de un recubrimiento sobre un panel de vidrio que comprende:

35 proporcionar un panel de vidrio que se recubre directa o indirectamente en una superficie principal del mismo con una capa inferior, y depositar al menos una capa a base de uno o más silazanos sobre dicha capa inferior, y en donde el método comprende además convertir parcial o completamente la al menos una capa a base de uno o más silazanos en al menos una capa a base de sílice y/o una organosílice, y en donde la capa inferior comprende al menos una capa a base de un recubrimiento conductor transparente (TCC), en donde el TCC es un óxido conductor transparente (TCO), y en donde el TCO es uno o más de óxido de estaño dopado con flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$), óxido de zinc dopado con aluminio, galio o boro (ZnO:Al , ZnO:Ga , ZnO:B), óxido de indio dopado con estaño (ITO), estannato de cadmio, ITO:ZnO , ITO:Ti , In_2O_3 , $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (IZO), $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ti}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Mo}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ga}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:W}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Zr}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Nb}$, $\text{In}_{2-2x}\text{M}_x\text{Sn}_x\text{O}_3$ donde M es Zn o Cu, ZnO:F , $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O:Ga}$, $(\text{Zn,Mg})\text{O:P}$, ITO:Fe , $\text{SnO}_2\text{:Co}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ni}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:}(\text{Sn,Ni})$, ZnO:Mn y/o ZnO:Co , y en donde cada capa de la al menos una capa a base de un TCC tiene un grosor de al menos 20 nm, pero como máximo 600 nm, y en donde después de depositar la capa a base de uno o más silazanos, y/o después de convertir parcial o completamente la capa a base de uno o más silazanos en al menos una capa a base de sílice y/o una organosílice, dicho panel presenta un valor de opacidad de 0,2 % a 1,0 %.

50 Los inventores han descubierto sorprendentemente que al depositar al menos una capa a base de un silazano sobre una capa inferior que recubre un panel de vidrio, la superficie de dicha capa inferior se planariza en un alto grado. El panel recubierto resultante presentó rugosidad reducida, menor opacidad y mayor transmisión de luz visible. La planarización de capas inferiores rugosas permite el uso de un recubrimiento sobre la superficie 1 o la superficie 4 de una unidad de doble acristalamiento (o, de hecho, sobre la superficie expuesta de cualquier lámina de vidrio). La superficie lisa resultante es menos propensa a daños por marcas y rasguños, y ofrece una energía superficial mejorada (hidrofobicidad mejorada). Como es convencional en la técnica, la superficie de una unidad de doble acristalamiento configurada para orientarse al entorno externo de una estructura en la que se instala la unidad de doble acristalamiento se denomina superficie 1. La superficie opuesta a la superficie 1 se denomina superficie 2. La superficie de la unidad de doble acristalamiento orientada hacia el interior de la estructura en la que se instala la unidad de doble acristalamiento se denomina superficie 4. La superficie opuesta a la superficie 4 es la superficie 3.

60 En la siguiente discusión de la invención, a menos que se indique lo contrario, la descripción de valores alternativos para el límite superior o inferior del intervalo permitido de un parámetro, junto con una indicación de que uno de dichos valores se prefiere mucho más que el otro, debe interpretarse como una declaración implícita de que cada valor intermedio de dicho parámetro, que se encuentra entre la más preferida y la menos preferida de dichas alternativas, se prefiere a dicho valor menos preferido y también a cada valor que se encuentra entre dicho valor menos preferido y dicho valor intermedio.

En el contexto de la presente invención, donde se dice que una capa es "a base de" un material o materiales particulares, esto significa que la capa consiste predominantemente en dicho material o materiales correspondientes, lo que significa típicamente que comprende al menos aproximadamente 50 at.% de dicho material o materiales.

5 Dicho silazano puede ser uno o más de tetrametildisilazano, hexametildisilazano, hexametilciclotrisilazano, dietiltetrametildisilazano, trimetiltrivinilciclotrisilazano, tetrametildifenildisilazano y/o dimetiltetrafenildisilazano. Preferentemente dicho silazano es un polisilazano y/o un silazano oligomérico. Dicho polisilazano puede ser perhidropolisilazano y/o un organopolisilazano tal como un polimetilsilazano y/o un polidimetilsilazano. Los polisilazanos son polímeros en los que los átomos de silicio y nitrógeno se alternan para formar una cadena principal. Dentro de la
10 cadena principal cada átomo de silicio se une a dos átomos de nitrógeno independientes y cada átomo de nitrógeno a dos átomos de silicio, por lo tanto, pueden aparecer cadenas y anillos de la fórmula $[R_1R_2Si-NR_3]_n$. R_1-R_3 pueden ser átomos de hidrógeno o sustituyentes orgánicos. Si todos los sustituyentes R son átomos de H, el polímero se designa como perhidropolisilazano (también conocido como poliperhidridosilazano o polisilazano inorgánico, $[H_2Si-NH]_n$). Si se unen sustituyentes hidrocarbonados a los átomos de silicio, los polímeros se designan como organopolisilazanos. Molecularmente, los polisilazanos $[R_1R_2Si-NH]_n$ son isoelectrónicos y se relacionan estrechamente con los polisiloxanos $[R_1R_2Si-O]_n$ (siliconas). Preferentemente dicho polisilazano es un perhidropolisilazano y/o un polidimetilsilazano. En algunas realizaciones, el polisilazano puede ser un polimetilosilazano y/o un copolímero de silazano.

20 Preferentemente el polisilazano tiene un peso molecular promedio en número de 200 a 500.000 g/mol, con mayor preferencia de 1000 a 200.000 g/mol, incluso con mayor preferencia de 2000 a 100.000 g/mol. El polisilazano puede tener una densidad de 0,5 a 1,5 g/cm³, preferentemente de 0,7 a 1,3 g/cm³, con mayor preferencia de 0,8 a 1,2 g/cm³, incluso con mayor preferencia de 0,5 a 1,5 g/cm³.

25 Preferentemente dicha al menos una capa a base de uno o más silazanos se deposita mediante recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por troquel ranurado, pulverización tal como recubrimiento por pulverización con llama, recubrimiento por rodillo, inmersión y/o impresión. Con la máxima preferencia la capa a base de un silazano se deposita por pulverización. Preferentemente antes de la deposición el silazano se solvata o se suspende en un líquido. Preferentemente dicho líquido comprende uno o más solventes hidrocarbonados. Dicho solvente hidrocarbonado puede comprender restos alifáticos y/o aromáticos. Dicho solvente hidrocarbonado puede ser halogenado. Dicho solvente puede
30 comprender uno o más de dibutiléter, xileno, tolueno, benceno, cloroformo y diclorometano.

35 Preferentemente dicha al menos una capa a base de uno o más silazanos tiene un grosor de al menos 10 nm, con mayor preferencia al menos 50 nm, incluso con mayor preferencia al menos 80 nm, con la máxima preferencia al menos 100 nm; pero preferentemente como máximo 800 nm, con mayor preferencia como máximo 400 nm, incluso con mayor preferencia como máximo 200 nm, con la máxima preferencia como máximo 150 nm. Las capas más delgadas son ventajosas por razones de costo. Preferentemente el grosor es un cuarto de longitud de onda para mejorar la transmisión de luz y la antirreflexión.

40 El método puede comprender además convertir parcial o completamente la al menos una capa a base de uno o más silazanos en al menos una capa a base de sílice y/o una organosílice. Dicha sílice y/u organosílice pueden ser poliméricas. Dicha organosílice puede tener la fórmula $\{-SiO(R_1)-O-\}_n$ donde R_1 comprende un resto alquilo y/o fenilo. Alternativamente, dicha organosílice puede tener la fórmula $\{-Si(R_1)(R_2)-O-\}_n$ donde cada uno de R_1 o R_2 comprende restos alquilo y/o fenilo. Dichos restos alquilo y/o fenilo pueden comprender de uno a diez átomos de carbono, preferentemente de uno a cinco átomos de carbono. Dichos restos alquilo pueden comprender grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y/o hexilo, y/o
45 grupos polimerizables tales como alquenos (por ejemplo, grupos vinilo) y/o grupos carbonilo. Preferentemente dicha organosílice puede tener la fórmula $\{-Si(CH_3)_2-O-\}_n$.

Dicha conversión puede comprender tratar el panel con calor, radiación UV y/o radiación IR después de depositar la capa a base de uno o más silazanos.

50 Dicho tratamiento térmico puede comprender calentar el panel al menos a 100 °C, preferentemente al menos 200 °C, incluso con mayor preferencia al menos 300 °C, incluso con mayor preferencia al menos 350 °C, con la máxima preferencia al menos 450 °C, pero preferentemente como máximo 1000 °C, con mayor preferencia como máximo 800 °C, incluso con mayor preferencia como máximo 700 °C, incluso con mayor preferencia como máximo 600 °C, con la máxima
55 preferencia como máximo 550 °C. Estas temperaturas preferidas ayudan a garantizar que la al menos una capa a base de uno o más silazanos, que puede haberse depositado como un líquido, se cure para formar un recubrimiento sólido bien adherido. Las temperaturas de al menos 300 °C ayudan a garantizar la transformación completa del silazano en sílice y/o una organosílice.

60 Preferentemente dicho tratamiento térmico comprende calentar el panel a dicha temperatura durante al menos 30 min, con mayor preferencia al menos 45 min, incluso con mayor preferencia al menos 1 h, con la máxima preferencia al menos 90 min, pero preferentemente como máximo 5 h, con mayor preferencia como máximo 4 h, incluso con mayor preferencia como máximo 3 h. Dichos períodos de tiempo ayudan a garantizar una transformación completa en sílice y/o una organosílice.

65

- Preferentemente dicho tratamiento térmico comprende además calentar el panel a dicha temperatura durante un período de al menos 20 min, con mayor preferencia al menos 40 min, incluso con mayor preferencia al menos 50 min, con la máxima preferencia al menos 1 h. El calentamiento gradual del panel hasta la temperatura deseada durante dichos períodos de tiempo mínimos preferidos ayuda a evitar la pérdida rápida de solvente y la formación de defectos.
- 5 Dicho tratamiento con radiación UV y/o IR puede comprender exponer la capa a base de uno o más silazanos a radiación UV y/o IR. Dicho tratamiento con UV y/o IR puede comprender exponer dicha capa a radiación UV y/o IR durante al menos 3 min, con mayor preferencia al menos 5 min, incluso con mayor preferencia al menos 7 min, con la máxima preferencia al menos 9 min, pero preferentemente como máximo 1 h, con mayor preferencia como máximo 30 min, incluso con mayor preferencia como máximo 20 min, con la máxima preferencia como máximo 15 min. Dichos períodos de tiempo ayudan a garantizar una transformación completa en sílice y/o una organosílice. La radiación UV puede ser radiación UVA, UVB y/o UVC. Preferentemente la radiación UV es radiación UVC.
- 10
- 15 Preferentemente dicha al menos una capa a base de sílice y/o una organosílice tiene un grosor de al menos 10 nm, con mayor preferencia al menos 50 nm, incluso con mayor preferencia al menos 80 nm, incluso con mayor preferencia al menos 90 nm, con la máxima preferencia al menos 100 nm; pero preferentemente como máximo 800 nm, con mayor preferencia como máximo 400 nm, incluso con mayor preferencia como máximo 200 nm, con la máxima preferencia como máximo 150 nm.
- 20 Una superficie de la al menos una capa a base de sílice y/o una organosílice puede tener una altura media aritmética del valor de superficie, S_a , de al menos 0,3 nm, pero preferentemente como máximo 3 nm, con mayor preferencia como máximo 2 nm, incluso con mayor preferencia menos de 2 nm, incluso con mayor preferencia como máximo 1,9 nm, incluso con mayor preferencia como máximo 1,5 nm, incluso con mayor preferencia como máximo 1 nm, con la máxima preferencia como máximo 0,85 nm. S_a proporciona una indicación de la rugosidad de una superficie.
- 25 Después de depositar la capa a base de uno o más silazanos, y/o después de convertir parcial o completamente la capa a base de uno o más silazanos en al menos una capa a base de sílice y/o una organosílice, dicho panel presenta una opacidad de al menos 0,2 %, pero como máximo 1,0 %, con mayor preferencia como máximo 0,8 %, incluso con mayor preferencia como máximo 0,6 %, con la máxima preferencia como máximo 0,45 %. Los valores de opacidad deben medirse de acuerdo con la norma ASTM D 1003-61. La menor opacidad presentada por los paneles procesados de acuerdo con la presente invención es ventajosa porque representa menos defectos visibles, los cuales por supuesto no son deseables para los consumidores.
- 30
- 35 La capa inferior comprende al menos una capa a base de un recubrimiento conductor transparente (TCC). Preferentemente, el TCC es un óxido conductor transparente (TCO). Preferentemente el TCO es uno o más de óxido de estaño dopado con flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$), óxido de zinc dopado con aluminio, galio o boro (ZnO:Al , ZnO:Ga , ZnO:B), óxido de indio dopado con estaño (ITO), estannato de cadmio, ITO:ZnO , ITO:Ti , In_2O_3 , $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (IZO), $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ti}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Mo}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ga}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:W}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Zr}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Nb}$, $\text{In}_{2-2x}\text{M}_x\text{Sn}_x\text{O}_3$ donde M es Zn o Cu, ZnO:F , $\text{Zn}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O:Ga}$, $(\text{Zn,Mg})\text{O:P}$, ITO:Fe , $\text{SnO}_2\text{:Co}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ni}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:}(\text{Sn,Ni})$, ZnO:Mn y/o ZnO:Co .
- 40
- 45 Cada capa de la al menos una capa a base de un TCC tiene un grosor de al menos 20 nm, con mayor preferencia al menos 100 nm, incluso con mayor preferencia al menos 200 nm, incluso con mayor preferencia al menos 250 nm, con la máxima preferencia al menos 300 nm; pero como máximo 600 nm, con mayor preferencia como máximo 450 nm, incluso con mayor preferencia como máximo 370 nm, con la máxima preferencia como máximo 350 nm. Se prefieren estos grosores para lograr un equilibrio entre las propiedades de 1) conductividad 2) absorción (cuanto más gruesa es la capa mayor es la absorción y menor es la transmisión) y 3) supresión del color (ciertos grosores son mejores para obtener un color neutro).
- 50 Preferentemente la capa inferior comprende además al menos una capa adicional, en donde dicha al menos una capa adicional es a base de un óxido de un metal o de un metaloide, tal como SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , oxinitruro de silicio y/u óxido de aluminio. Una capa de dicha al menos una capa a base de un óxido de un metal o de un metaloide se encuentra preferentemente en contacto directo con dicha superficie principal de dicho panel de vidrio. Además, o alternativamente, una capa de dicha al menos una capa a base de un óxido de un metal o de un metaloide se encuentra preferentemente en contacto directo con la capa a base de un TCC. Dicha capa a base de un óxido de un metal o de un metaloide puede actuar como una capa de bloqueo para evitar la difusión de iones de sodio a la superficie, que puede ser una fuente de corrosión, o puede actuar como una capa de supresión del color para suprimir los colores de reflexión iridiscentes resultantes de las variaciones en el grosor de las capas.
- 55
- 60 Preferentemente cada capa de la al menos una capa adicional a base de un óxido de un metal o de un metaloide tiene un grosor de al menos 5 nm, con mayor preferencia al menos 10 nm, incluso con mayor preferencia al menos 15 nm, con la máxima preferencia al menos 20 nm; pero preferentemente como máximo 100 nm, con mayor preferencia como máximo 50 nm, incluso con mayor preferencia como máximo 40 nm, con la máxima preferencia como máximo 30 nm.
- 65 En algunas realizaciones, la capa inferior comprende preferentemente, en secuencia desde el sustrato de vidrio, al menos una capa a base de SnO_2 , al menos una capa a base de SiO_2 , y

al menos una capa a base de SnO₂:F,

en donde la al menos una capa a base de SnO₂ tiene un grosor de al menos 15 nm, pero como máximo 35 nm, en donde la al menos una capa a base de SiO₂ tiene un grosor de al menos 15 nm, pero como máximo 35 nm, y en donde la al menos una capa a base de SnO₂:F tiene un grosor de al menos 300 nm, pero como máximo 600 nm.

5

Preferentemente la al menos una capa a base de SnO₂ tiene un grosor de al menos 20 nm, con mayor preferencia al menos 23 nm, incluso con mayor preferencia al menos 24 nm, pero preferentemente como máximo 30 nm, con mayor preferencia como máximo 27 nm, incluso con mayor preferencia como máximo 26 nm.

10

Preferentemente la al menos una capa a base de SiO₂ tiene un grosor de al menos 20 nm, con mayor preferencia al menos 23 nm, incluso con mayor preferencia al menos 24 nm, pero preferentemente como máximo 30 nm, con mayor preferencia como máximo 27 nm, aún con mayor preferencia como máximo 26 nm.

15

Preferentemente la al menos una capa a base de SnO₂:F tiene un grosor de al menos 320 nm, con mayor preferencia al menos 330 nm, incluso con mayor preferencia al menos 335 nm, pero preferentemente como máximo 400 nm, con mayor preferencia como máximo 360 nm, incluso con mayor preferencia como máximo 350 nm, incluso con mayor preferencia como máximo 345 nm.

20

En algunas realizaciones, la capa inferior comprende preferentemente, en secuencia desde el panel de vidrio: una capa antirreflectante inferior, una capa funcional a base de plata; y al menos una capa antirreflectante adicional.

25

La capa antirreflectante inferior y/o adicional puede comprender al menos una capa dieléctrica a base de un (oxi)nitrato de Si y/o un (oxi)nitrato de Al y/o aleaciones de los mismos; y/o a base de un óxido metálico tal como un óxido de uno o más de Ti, Zr, Zn, Sn, In y/o Nb, tal como un óxido de Zn y Sn. Dichas capas dieléctricas pueden tener preferentemente un grosor de al menos 1 nm, con mayor preferencia al menos 2 nm, incluso con mayor preferencia al menos 5 nm, con la máxima preferencia al menos 10 nm; pero preferentemente como máximo 70 nm, con mayor preferencia como máximo 50 nm, incluso con mayor preferencia como máximo 40 nm, con la máxima preferencia como máximo 30 nm.

30

Preferentemente la al menos una capa antirreflectante adicional comprende además al menos una capa de barrera. Preferentemente dicha capa de barrera se encuentra en contacto directo con la capa funcional a base de plata. Preferentemente dicha capa de barrera es a base de NiCr, Nb, Ti, Zr, Zn, Sn, In y/o Cr y/o sus óxidos y/o nitruros. La al menos una capa de barrera puede tener preferentemente un grosor total de al menos 0,5 nm, con mayor preferencia al menos 1 nm, incluso con mayor preferencia al menos 3 nm, con la máxima preferencia al menos 5 nm; pero preferentemente como máximo 12 nm, con mayor preferencia como máximo 10 nm, incluso con mayor preferencia como máximo 8 nm, con la máxima preferencia como máximo 7 nm. Estos grosores preferidos permiten una mayor facilidad de deposición y una mejora en las características ópticas tales como la opacidad al tiempo que conservan la durabilidad mecánica.

40

En algunas realizaciones, la capa inferior comprende más de una capa funcional a base de plata. Por ejemplo, la capa inferior puede comprender dos, tres o más capas funcionales a base de plata. Cuando la capa inferior comprende más de una capa funcional a base de plata, cada capa funcional a base de plata puede estar separada de una capa funcional a base de plata adyacente por una capa antirreflectante central.

45

En algunas realizaciones, el método puede comprender además depositar al menos una capa superior sobre la al menos una capa a base de uno o más silazanos y/o a base de sílice y/o una organosílice. Dicha al menos una capa superior puede ser a base de uno o más de los materiales relacionados anteriormente para: la capa inferior, la capa a base de un óxido de un metal o de un metaloide, la capa antirreflectante inferior, la capa funcional a base de plata, la capa antirreflectante adicional, y/o la capa a base de uno o más silazanos y/o a base de sílice y/o una organosílice.

50

En algunas realizaciones, el método puede comprender además depositar al menos una capa opuesta sobre una superficie principal opuesta del panel de vidrio (es decir, que no es la superficie principal recubierta con la capa inferior). Dicha al menos una capa opuesta puede ser a base de uno o más de los materiales relacionados anteriormente para: la capa inferior, la capa a base de un óxido de un metal o de un metaloide, la capa antirreflectante inferior, la capa funcional a base de plata, la capa antirreflectante adicional, y/o la capa a base de uno o más silazanos y/o a base de sílice y/o una organosílice. Dicha al menos una capa opuesta puede depositarse antes o después de dicha capa inferior y/o dicha capa a base de uno o más silazanos.

55

60

Preferentemente dicha al menos una capa a base de uno o más silazanos y/o a base de sílice y/o una organosílice está ausente en una o más regiones. Preferentemente las regiones en las que dicha al menos una capa está ausente se disponen en un patrón repetitivo. Preferentemente al menos una parte de dichas regiones forma al menos un letrero. Preferentemente la luz transmitida y/o reflejada a través de dicho panel de vidrio recubierto con al menos dicha capa inferior y al menos una capa a base de uno o más silazanos y/o a base de sílice y/o una organosílice es diferente a la luz transmitida y/o reflejada a través de dicho panel de vidrio recubierto con al menos dicha capa inferior en una región donde dicha al menos una capa a base de uno o más silazanos y/o a base de sílice y/o una organosílice está ausente. Tales

65

disposiciones proporcionan a un observador una distinción visiblemente perceptible entre las regiones en las que está presente al menos una capa a base de uno o más silazanos y/o a base de sílice y/o una organosílice y las regiones en las que dicha al menos una capa está ausente. Esta distinción visible puede ser evidente en condiciones normales de luz tales como la luz del día y/o fuentes de luz artificial. La distinción entre dichas regiones puede tener la apariencia de un efecto de marca de agua que es discreto y fácilmente evidente. El letrero puede comprender números o letras, por ejemplo, para indicar un número de habitación. Alternativamente o además, el letrero puede indicar que el panel, o una puerta en la que se incorpora el panel, puede usarse como un escape de incendios/salida de incendios y/o una ruta para que los servicios de emergencia accedan a un edificio, por ejemplo, mediante la incorporación de un símbolo que indique un escape/salida de incendios tal como el símbolo de una persona corriendo o un signo de exclamación, que representa un punto de acceso para servicios de emergencia y/o la incorporación de palabras tales como "escape de incendios", "salida de incendios" o "acceso de emergencia".

La ausencia de al menos una capa a base de uno o más silazanos en una o más regiones puede lograrse al depositar dicha capa a base de uno o más silazanos a través de una máscara y/o eliminar parcialmente dicha capa a base de uno o más silazanos después de la deposición. La eliminación parcial de la capa a base de uno o más silazanos puede realizarse con el uso de medios químicos, láser y/o limpieza con chorro de arena. Los medios químicos pueden comprender la eliminación con una solución concentrada de ácido fluorhídrico.

El panel de vidrio puede ser un panel de vidrio transparente a base de óxido metálico. Preferentemente el panel de vidrio es un panel de vidrio flotado transparente, preferentemente un panel de vidrio flotado bajo en hierro. Por vidrio flotado transparente, se entiende un vidrio que tiene una composición como se define en BS EN 572-1 y BS EN 572-2 (2004). Para el vidrio flotado transparente, el nivel de Fe_2O_3 en peso es típicamente 0,11 %. El vidrio flotado con un contenido de Fe_2O_3 menor que aproximadamente 0,05 % en peso se denomina típicamente vidrio flotado bajo en hierro. Dicho vidrio normalmente tiene la misma composición básica de los otros óxidos componentes, es decir, el vidrio flotado bajo en hierro también es un vidrio de silicato de sodio y cal, al igual que el vidrio flotado transparente. Típicamente el vidrio flotado bajo en hierro tiene menos de 0,02 % en peso de Fe_2O_3 . Alternativamente, el panel de vidrio es un panel de vidrio a base de borosilicato, un panel de vidrio a base de aluminosilicato alcalino o un panel de vidrio cristalino a base de óxido de aluminio. El panel de vidrio puede endurecerse hasta cierto punto por cualquier medio adecuado tal como un proceso de endurecimiento térmico y/o químico.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un panel de vidrio recubierto producido de acuerdo con el método del primer aspecto.

Todas las características descritas en esta memoria descriptiva (que incluye cualquiera de las reivindicaciones, el resumen y los dibujos adjuntos), y/o todas las etapas de cualquier método o proceso así descrito, pueden combinarse en cualquier combinación, excepto las combinaciones donde al menos algunas de dichas características y/o etapas son mutuamente excluyentes.

La invención se describirá ahora adicionalmente mediante las siguientes realizaciones específicas, que se proporcionan a modo de ilustración y no de limitación, con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

La Figura 1 es un gráfico que muestra la altura media aritmética de los valores de superficie, S_a , frente al grosor de la capa de sílice para varios paneles de vidrio recubiertos comparativos y una serie de paneles de vidrio recubiertos de acuerdo con la presente invención preparados con el uso del precursor PHPS;

La Figura 2 es un gráfico que muestra la altura media aritmética de los valores de superficie, S_a , frente al grosor de la capa de organosílice para un panel de vidrio recubierto de referencia comparativo y una serie de paneles de vidrio recubiertos de acuerdo con la presente invención preparados con el uso del precursor PDMS; y

La Figura 3 es un gráfico que muestra valores de porcentaje de opacidad frente al grosor de la capa de sílice para un panel de vidrio recubierto de referencia comparativo y una serie de paneles de vidrio recubiertos de acuerdo con la presente invención preparados con el uso del precursor PHPS.

Ejemplos

Se usaron muestras de vidrio NSG TEC (RTM) 15 (vidrio (grosor = 3,2 mm) / óxido de estaño (25 nm) / dióxido de silicio (25 nm) / óxido de estaño dopado con flúor (340 nm) (tamaño de la muestra = 75 mm x 75 mm) en todos los ejemplos.

Los ejemplos de acuerdo con la invención se prepararon mediante el recubrimiento por centrifugación de las muestras con perhidropolisilazano (PHPS) o polidimetilsilazano (PDMS).

La solución de PHPS o PDMS se mezcló con dibutiléter (DBE) con el uso de una variedad de diluciones como se muestra a continuación en la Tabla 1:

Tabla 1: Concentración y dilución de soluciones de PHPS o PDMS en DBE, y grosores de las capas de PHPS o PDMS correspondientes obtenidas.

	Concentración de PHPS o PDMS (% en volumen)	Dilución de PHPS: DBE o PDMS: DBE	Grosor de la película de PHPS o PDMS (nm)
5	7,6	1: 12,2	21,7
10	9,7	1: 9,34	26,1
	15,8	1 : 5,33	40,2
	18,9	1 : 4,30	46,5
15	32,3	1 : 2,10	83,8
	37,3	1 : 1,68	97,7
	48,7	1: 1,054	132,7
20	55,7	1: 0,795	153,2

Los parámetros del proceso de recubrimiento por centrifugación fueron:

Volumen dispensado de solución de	aprox. 2 ml
Velocidad de centrifugación	2000 rpm
Aceleración	1000 rpm/s

Después las muestras se curaron durante 1 h a 500 °C (que implica aprox. 1 h de calentamiento hasta la temperatura deseada, 1 h de mantenimiento a dicha temperatura y aprox. 8 h de enfriamiento hasta la temperatura ambiente) para proporcionar una capa externa de sílice (de un precursor PHPS) u organosílice (de un precursor PDMS).

Los ejemplos comparativos se prepararon al depositar una capa de SiO₂ de 20-150 nm de grosor sobre una serie de muestras de TEC (RTM) 15 por medio de deposición química de vapor (CVD).

Los datos de rugosidad (altura media aritmética de los valores de superficie, Sa) se obtuvieron de acuerdo con ISO 25178 con el uso de microscopía de fuerza atómica. Los valores de porcentaje de opacidad se midieron de acuerdo con la norma ASTM D 1003-61.

Las Figuras 1 y 2 muestran el efecto planarizante del recubrimiento de una capa inferior con perhidropolisilazano (PHPS) o polidimetilsilazano (PDMS, MQ70 (RTM)), respectivamente, seguido del curado de los recubrimientos externos para formar una capa de sílice o una capa de organosílice respectivamente.

En la Figura 1, varios puntos de datos se encuentran en el eje y del gráfico que son muestras de referencia comparativas, es decir, muestras de TEC (RTM) 15 sin recubrimientos adicionales. Todas las otras muestras, aparte de las representadas por la serie de datos B, son comparativas y son muestras de TEC (RTM) 15 que se han recubierto con sílice con el uso de CVD a presión atmosférica.

La serie de datos comparativos A representa muestras de TEC (RTM) 15 que se recubrieron con sílice en un recubridor de CVD térmico a presión atmosférica de 6 pulgadas (15 cm) con el uso de Di-t-butoxidiacetoxisilano (DBDAS) como precursor de sílice (aparte de la muestra de referencia mostrada en el eje y). Los recubrimientos de sílice se depositaron sobre NSG TEC (RTM) 15 a 650 °C, típicamente con el uso de una concentración de fase gaseosa de DBDAS de 0,4 %, oxígeno a 0,223 mol/min y un flujo de nitrógeno portador de hasta 11 l/min.

La serie de datos B representa muestras de acuerdo con la invención que se prepararon como se detalló anteriormente con el uso de PHPS como la capa precursora de sílice (aparte de la muestra de referencia mostrada en el eje y). La curva E es el mejor ajuste de la serie de datos B.

La serie de datos comparativos C representa muestras de TEC (RTM) 15 que se recubrieron con sílice en un recubridor de CVD térmico a presión atmosférica con el uso de SiCl₄ en EtOAc. Los recubrimientos de sílice se depositaron sobre un sustrato NSG TEC (RTM) 15 mantenido entre 580 °C y 650 °C, típicamente con el uso de flujos de 0,5 - 2 l/min de nitrógeno a través de un burbujeador de SiCl₄, 2 l/min de O₂, 3 - 7 l/min de gas portador N₂, 100 - 300 l/min de EtOAc. Los tiempos de deposición variaron entre 15 y 120 segundos.

La serie de datos comparativos D representa muestras de TEC (RTM) 15 que se recubrieron con sílice en un recubridor de CVD térmico a presión atmosférica con el uso de SiH₄ (aparte de las muestras de referencia mostradas en el eje y). Las muestras se pulieron posteriormente a grados variables (de ahí la presencia de más de un punto de datos en cada

5 grosor de sílice) con el uso de un cepillo de pulido (estándar, V3106, V3107 o V3109 suministrado por Botech) y un medio de pulido líquido que contiene una suspensión abrasiva de alúmina (suspensión de alúmina "Acepól AL" de Aachener Chemische Werke, diluida al 10 % en volumen). Los mejores resultados se lograron al impregnar los cepillos con un abrasivo de carburo de silicio u óxido de aluminio. Durante el pulido, el cepillo se hizo descender hasta ponerlo en contacto con la capa de recubrimiento expuesta, de modo que las puntas de las cerdas del cepillo proporcionaban la mayor parte del contacto entre el cepillo y el recubrimiento.

10 En la Figura 2, la serie de datos A representa muestras de acuerdo con la invención que se prepararon como se detalló anteriormente con el uso de PDMS como la capa precursora de organosílice. El punto de datos de referencia comparativos B representa una muestra de TEC (RTM) 15 sin recubrimientos adicionales.

15 Las Figuras 1 y 2 ilustran que los recubrimientos de sílice y organosílice que se derivaron de los recubrimientos de PHPS y PDMS, respectivamente, presentan efectos planarizantes sustanciales cuando se evalúan frente a ejemplos comparativos. Además, de la Figura 1 puede observarse que las muestras con recubrimientos de sílice de 100 nm de grosor o más que se derivan de recubrimientos de PHPS presentan una planaridad extremadamente alta. La Figura 2 muestra que las cuatro muestras con recubrimientos de organosílice (grosos de 250 nm o 750 nm) que se derivan de recubrimientos de PDMS presentan niveles proporcionalmente altos de planaridad.

20 En la Figura 3, el punto de datos A representa una muestra de referencia de TEC (RTM) 15 sin recubrimientos adicionales. Las series de datos B y C representan muestras que se analizaron para determinar los niveles de opacidad 1 año después de la producción e inmediatamente después de la producción, respectivamente. Las muestras para las series B y C se prepararon como se detalló anteriormente con el uso de PHPS como la capa precursora de sílice. La Figura 3 muestra que el uso de PHPS como capa precursora permite proporcionar un panel de vidrio recubierto con sílice que presenta muy poca opacidad en comparación con la muestra de referencia. Por otra parte, estos bajos niveles de opacidad se
25 mantienen con el tiempo.

30

REIVINDICACIONES

1. Un método para planarizar una superficie de un recubrimiento sobre un panel de vidrio que comprende:
 5 proporcionar un panel de vidrio que se recubre directa o indirectamente sobre una superficie principal del mismo con una capa inferior, y depositar al menos una capa a base de uno o más silazanos sobre dicha capa inferior, y en donde el método comprende además convertir parcial o completamente la al menos una capa a base de uno o más silazanos en al menos una capa a base de sílice y/o una organosílice, y en donde la capa inferior comprende al menos una capa a base de un recubrimiento conductor transparente (TCC), en donde el TCC es un óxido conductor transparente (TCO), y en donde el TCO es uno o más de óxido de estaño dopado con flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$),
 10 óxido de zinc dopado con aluminio, galio o boro (ZnO:Al , ZnO:Ga , ZnO:B), óxido de indio dopado con estaño (ITO), estannato de cadmio, ITO: ZnO , ITO: Ti , In_2O_3 , $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (IZO), $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ti}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Mo}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ga}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:W}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Zr}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Nb}$, $\text{In}_{2-2x}\text{M}_x\text{Sn}_x\text{O}_3$ donde M es Zn o Cu, ZnO:F , $\text{Zn}_{10}\text{Mg}_{0.1}\text{O:Ga}$, $(\text{Zn,Mg})\text{O:P}$, ITO: Fe , $\text{SnO}_2\text{:Co}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ni}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:}(\text{Sn,Ni})$, ZnO:Mn , y/o ZnO:Co , y en donde cada capa de la al menos una capa a base de un TCC tiene un grosor de al menos 20 nm, pero como máximo 600 nm, y en donde después de depositar la capa a base de uno o más silazanos y/o después de convertir parcial o completamente la capa a base de uno o más silazanos en al menos una capa a base de sílice y/o una organosílice, dicho panel presenta un valor de opacidad, medido de acuerdo con la norma ASTM D 1003-61, de 0,2 % a 1,0 %.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho silazano es un polisilazano, tal como perhidropolisilazano y/o un organopolisilazano, tal como un polimetilsilazano y/o un polidimetilsilazano; y/o en donde el polisilazano tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 200.000 g/mol.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde dicha al menos una capa a base de uno o más silazanos se deposita mediante recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por troquel ranurado, pulverización, recubrimiento por rodillo, inmersión y/o impresión.
4. El método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde dicha conversión comprende tratar el panel con calor, radiación UV y/o radiación IR después de depositar la capa a base de uno o más silazanos.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde dicho tratamiento térmico comprende calentar el panel al menos a 100 °C, pero como máximo 700 °C; y/o en donde dicho tratamiento térmico comprende además calentar el panel a dicha temperatura durante al menos 30 min, pero como máximo 4 h; y/o en donde dicho tratamiento térmico comprende además calentar el panel a dicha temperatura durante un período de al menos 20 min.
6. El método de acuerdo con las reivindicaciones 4 o 5, en donde dicho tratamiento con radiación UV y/o IR comprende exponer dicha capa a base de uno o más silazanos a radiación UV y/o IR durante al menos 3 min, pero como máximo 1 h.
7. El método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde dicha al menos una capa a base de sílice y/o una organosílice tiene un grosor de al menos 10 nm, pero como máximo 400 nm; y/o en donde dicha al menos una capa a base de sílice y/o una organosílice tiene un grosor de al menos 100 nm.
8. El método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde una superficie de la al menos una capa a base de sílice y/o una organosílice tiene una altura media aritmética del valor de superficie, S_a , de como máximo 2 nm.
9. El método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde la capa inferior comprende además al menos una capa adicional, en donde dicha al menos una capa adicional es a base de un óxido de un metal o de un metaloide, tal como SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , oxinitruro de silicio y/u óxido de aluminio.
10. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en donde cada capa de la al menos una capa adicional a base de un óxido de un metal o de un metaloide tiene un grosor de al menos 10 nm, pero como máximo 50 nm.
11. El método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde la capa inferior comprende, en secuencia desde el panel de vidrio:
 una capa antirreflectante inferior, una capa funcional a base de plata; y
 al menos una capa antirreflectante adicional.
12. El método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde el método comprende además depositar al menos una capa superior sobre la al menos una capa a base de uno o más silazanos y/o a base de sílice y/o una organosílice.
13. Un panel de vidrio recubierto producido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

14. El uso de un panel de vidrio recubierto de acuerdo con la reivindicación 13 en una unidad de acristalamiento.
15. El uso de un panel de vidrio recubierto de acuerdo con la reivindicación 14 en donde el panel de vidrio está expuesto.

